

휴대전화기용 아연공기전지 개발

Development of Zinc Air Battery for Cellular Phone

엄승욱^{1,a}, 김지훈¹, 문성인¹, 윤문수¹, 김주용², 박정식²

(Seung Wook Eom^{1,a}, Jee Hoon Kim¹, Seong In Moon¹, Mun Soo Yun¹, Ju Yong Kim², and Jeong Sik Park²)

Abstract

In recent years, the rapid growth of portable electronic devices requires the high-energy density characteristics of batteries. Zinc air batteries have specific capacity as high as 820mAh/g. However, Zinc air batteries used for hearing aid applications only so far, because the atmosphere could affect it, and it has weakness in the rate capability. However, recent developments of electrode manufacturing technologies made us to overcome that weakness. And the efforts of applying zinc air batteries to portable electronic devices, especially in cellular phone application have been increased.

In this paper, the effects of conducting material and polymer binder in cathode on the electrochemical characteristics were investigated. Our research team succeeded in producing 2.4Ah class zinc air battery for cellular phone application. Its volumetric energy density was 920 wh/l, and gravimetric energy density was 308 wh/kg. The volumetric energy density of our zinc air battery is two times higher than one of lithium secondary battery, and three times higher than that of alkaline manganese battery.

Key Words : Zinc air batteries, Cellular phone, Cathode, Power

1. 서 론

아연공기전지는 환경친화적이며, 제작단가가 적게 소요되고 안전성이 다른 종류의 전지에 비해서 월등히 우수한 장점을 가진다. 또한 공기 중의 산소는 무한대로 공급되며 음극의 아연은 이론용량이 약 820 mA/g 으로 매우 높기 때문에 높은 에너지밀도를 제공할 수 있는 특징을 가진다. 그러나 이러한 많은 장점에도 불구하고 아연공기전지의 이용분야는 보청기용으로만 제한적으로 사용되어져 왔었는데, 이는 기본적으로 온도와 습도 등 주위 환

경에 영향을 쉽게 받는다는 점과 산소의 환원 반응을 이용한다는 전지 반응 메커니즘 상 산소의 환원 반응 속도와 관련된 활성화 과전압에 따른 내부저항 (Activation loss, η_{act})의 증가로 인하여 고출력을 내기 힘들다는 치명적인 단점을 가지고 있었기 때문이다[1,2].

그러나 전극제조 기술이 발달하면서 서서히 출력에 대한 약점이 보완되어가고 있으며 아연공기전지도 다른 종류의 전지와 마찬가지로 휴대기기용 전원에 응용하려는 노력이 점차 전개되어지고 있는 추세이다[3,4,8].

1999년 이스라엘의 Electric Fuel사 (현재 이름은 Arotech)는 3000 mAh급의 휴대전화기용 전지팩(일회용)을 개발하여 상용화에 성공하였으며, 미국의 AER Energy사 또한 휴대전화기 및 노트북 PC용 전원을 개발한바 있다. 그 외에도 중국의 Power Zinc사는 전기스쿠터 및 전기자동차용 전원을 개발

1. 한국전기연구원 전지연구그룹

(경남 창원시 성주동 28-1)

2. 성남전자공업(주) 부설연구소

a. Corresponding Author : sweom@keri.re.kr

접수일자 : 2004. 6. 21

1차 심사 : 2004. 6. 28

심사완료 : 2004. 8. 2

하고 있으며 독일의 ZOXY사는 UPS용 전지를 개발하는 등 과거와는 달리 다양한 용도의 사용을 목적으로 연구개발을 진행 중이다.

한편 최근의 휴대전자기기 발달과 함께 이들의 전원으로 사용되는 전지 시장과 그 적용 영역이 급속한 확장 추세에 있다. 특히 충전할 수 있는 환경이 주어지지 않는 곳에서의 사용이나, 외부에서 장시간 사용될 필요가 있는 등 제약된 환경에서도 휴대전자기기의 사용이 가능하기 위해서는 아연공기전지와 같이 고 에너지밀도를 제공하는 전지를 개발하여 경제적인 가격으로 공급되어야 할 필요성이 있다.

따라서 본 연구에서는 휴대전화기의 전원으로 사용하기 위한 아연공기전지 개발에 주안점을 두고 전지의 작동전압 및 출력특성을 향상시키기 위해 아연공기전지용 cathode에 가장 적합한 재료와 최적의 조성을 연구하였으며 휴대전화기용 전원으로서의 시제품 제조를 위하여 단위전지를 설계, 제작하였고 이들 단위전지 4개를 직렬 연결하여 전지팩을 제조하였다.

2. 실험 방법

2.1 양극 (Cathode)의 제조

산소의 환원 촉매로서는 MnO_2 (<44 μm , 92.15 %, ERACHEM)를 사용하였으며, 촉매가 고정될 수 있는 site의 제공과 산소가 공급될 수 있도록 미세 유로를 제공해 주는 역할을 하는 활성탄으로서 Darco G-60 (중심입도 18 μm , BET 853 m^2/g , American Norit)을 사용하였다.

표 1. 양극제조에 사용된 재료.

Table 1. Cathode materials.

재료	제조 회사	용도
MnO_2	ERACHEM	촉매
Darco G-60	American Norit	활성탄
Super P Black	MMM carbon	도전재
PTFE Dispersion	Dupont	결합제

여기에 전극의 전자전도 path를 원활히 해주기 위한 도전재로서 Super P black(MMM carbon)을 첨가하였으며 바인더로서는 PTFE 현탁액 (0.05~0.5 μm , 60 %, PTFE 30-J, Dupont)을 사용하였다. 표 1에는 본 연구에서 양극을 제조하기 위해 사용한 각종 재료들의 종류와 물성을 나타내었다.

양극의 제조는 그림 1과 같이 PTFE현탁액, 활성탄, 촉매인 MnO_2 , 도전재의 순서로 증류수에 혼합하여 고속교반기(Carframo BDC 6015, Canada)로 2시간 동안 2000 rpm으로 교반하였다.

혼합된 slurry는 110 $^{\circ}C$ 오븐에서 건조시킨 후 Iso-propyl alcohol을 첨가하여 반죽하였다. 이후 Roll press를 이용하여 kneading 공정을 거친 후 400 μm 두께의 sheet를 제조, Ni mesh에 압착하여 400~450 μm 의 전극을 제조하였다. 제조된 cathode에 첨가된 Iso-propyl alcohol을 제거하기 위해 100 $^{\circ}C$ 오븐에서 24시간 건조하였다[2,3].

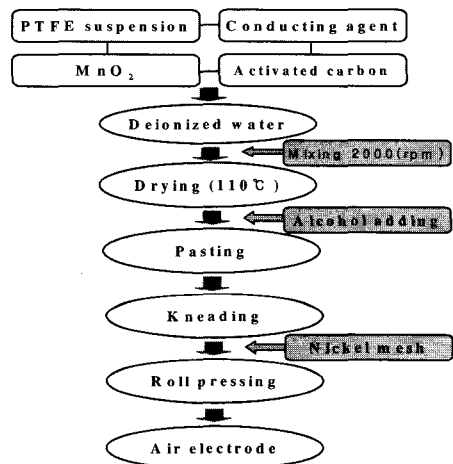


그림 1. 양극제조과정.

Fig. 1. Manufacturing process of cathode.

2.2 음극 (Anode)의 제조

음극은 아연분말, 8.5M KOH 수용액 및 'Carbopol'이란 상품명을 갖는 Poly (acrylic acid)인 'gelling agent'를 혼합하여 제조하였다.

Zinc gel의 제조는 표 2의 혼합 비율로 그림 2와 같이 8.5M의 KOH 수용액에 gelling agent를 혼합하여 800 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 여기에 아연분말을 혼합하여 zinc gel을 제조하였다[2,3].

표 2. 음극제조에 사용된 재료 및 조성비.

Table 2. Anode materials.

Zinc powder	Gelling agent	KOH solution
74 (wt%)	0.5 (wt%)	25.5 (wt%)

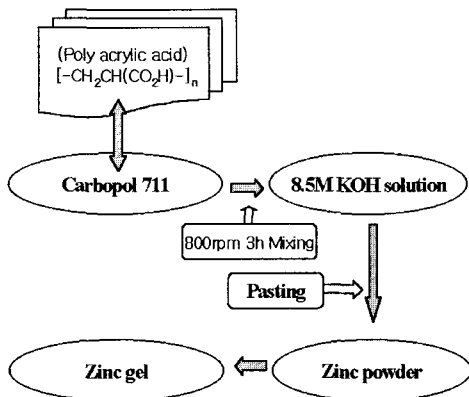


그림 2. 음극제조공정.

Fig. 2. Manufacturing process of anode.

2.3 Half cell 및 단위전지 제조

양극의 전기적인 특성평가를 위한 LSV(Linear Sweep Voltammetry)측정을 위해 half cell의 조립은 그림 3과 같이 유리관 및 테프론을 이용하여 제작하였다.

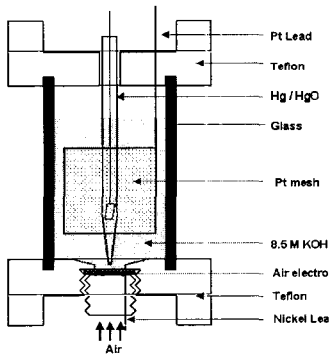


그림 3. Half cell 구조.

Fig. 3. Structure of half cell.

기준전극으로는 SHE(standard hydrogen electrode)에 대해 0.098V인 표준 산화수은전극(Koslow Scientific Co. USA)을 사용하였고 제조된 양극의 상대전극으로는 Pt mesh를 둥근 모양으로 말아서 사용하였다. 전해액은 8.5M KOH 수용액을 제조하여 사용하였다.

Full cell의 조립은 2.5×2.0×0.4 (cm³)의 STS can 안에 zinc gel을 담고 그 위에 친수 처리된 격리막(Celgard 3501), Nickel mesh를 집전체로 사용하여

제조된 cathode (2.5×2.0 cm²), PTFE membrane, 부직포 등을 차례로 올려놓은 후 산소 흡입 홀이 있는 top cap을 씌워 그림 4와 같이 단위전지를 조립하였다.

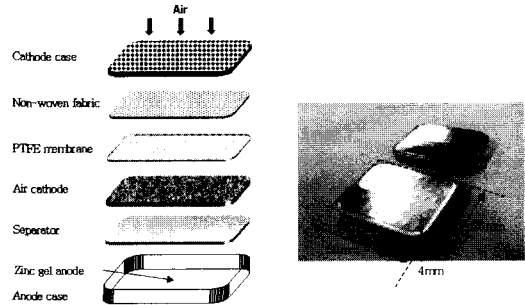


그림 4. 단위전지 개략도.

Fig. 4. Schematic drawing of unit cell.

2.4 특성평가 방법

전지특성평가는 항온, 항습(20 °C, 40 %이하)이 되는 환경에서 특별한 산소 또는 공기의 강제 공급 없이 대기 중의 공기가 자연적으로 반응하도록 하였다. 전류밀도를 50, 100 mA/cm²으로 변화시켜 방전하였으며 cut off voltage는 0.7 V로 하였다. 또한 저율방전과 고율방전을 동시에 행하는 방전으로 저율방전에서는 전류밀도 50 mA/cm², 방전시간 4.5 ms, 고율방전에서는 전류밀도 250 mA/cm², 방전시간 0.5 ms로 GSM(Global System for Mobile)필스 방전을 하였다.

아연공기전지의 저항은 다른 전지와는 달리 그림 5와 같이 순수한 전기적인 IR 강하와 산소의 환원 반응 속도와 관계를 가지는 activation loss를 복합적으로 가지고 있다. IR 강하는 전극의 전기적 저항성분과 전해질의 이온 이동 속도에 의해 지배를 받으며 이 성분에 의해 강하되는 전압은 $\Delta V = IR$ 의 관계를 갖는다. 이러한 저항을 낮추기 위해서는 전지의 전자전도성을 높여야 하는데 이를 위해서는 전극재료의 고전도성 물질 채용 등으로 해결해야 한다[6,7].

한편 촉매의 활성화에 관계되는 저항성분인 activation loss는 $\Delta V = A \ln(i/i_0)$ 의 식으로 표현된다. 이의 해결 방안으로 첫째는 전지의 온도를 높여 주는 방법이고, 둘째는 효과적인 반응 촉매를 사용하는 것이며, 셋째는 전극 표면을 보다 거칠게 제조하여 반응 표면적을 넓혀 주는 방법이다. 아연 공기전지에서는 산소의 환원반응 속도와 관계를 가

지는 activation loss에 지배적인 영향을 받고 있어 전지를 제조하였을 때 activation loss 값이 적은 전지의 출력특성이 우수하게 나타난다. 또한 cathode 내의 다공성이 높을수록 촉매의 활성화가 높아져 activation loss값이 낮아진다. 따라서 순수한 전기적인 IR 강하와 산소의 환원반응 속도와 관계를 가지는 activation loss를 그림 5와 같이 측정하였다.

방전하고 있는 전지의 전류를 차단시켜 전압의 회복 그래프를 보면 그림 5와 같이 수직으로 회복하는 구간의 ΔV 가 순수한 전기적인 IR 강하이면서 서서히 회복되는 구간이 산소의 환원반응 속도와 관계를 가지는 activation loss구간이다. 아연공기전지에서는 전기적인 IR 강하보다 activation loss구간이 큰 것을 볼 수가 있었다.

양극의 전기화학적 특성시험은 LSV(Linear Sweep Voltammetry) 기법을 이용하였다. 시험장비는 Potentiostat /Galvanostat (M273, EG&G)를 이용하여 시험하였으며 scan rate는 2 mv/s로 하였다. LSV는 cathode에 인가되는 전압을 변화시켜 cathode에 인가 할 수 있는 최대전류밀도를 측정할 수 있으며 cut off voltage는 -0.7(V)로 하였다.

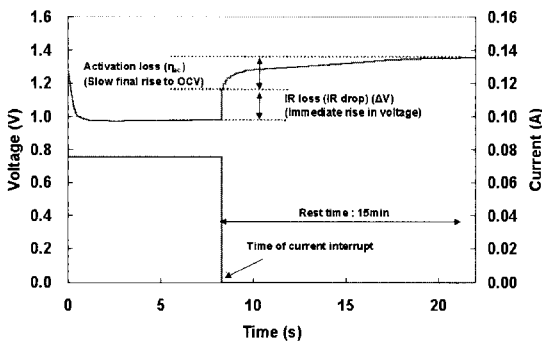


그림 5. Current interrupt 방법에 의한 전압, 전류 거동.

Fig. 5. The profile of voltage and current according to current interrupt method.

3. 실험 결과

3.1 도전재의 영향

아연공기전지는 고출력 방전에 취약한 단점이 있다. 따라서 고출력으로 방전할 때의 내부저항에 의한 전압강하를 보완해 주기 위하여 도전재로서 Super P black을 사용하였다. 그림 6은 도전재의

함량에 따른 각 전류밀도별 전지의 출력특성을 나타낸 것으로서 5 wt%의 도전재를 사용하였을 때 최대 출력을 나타내는 것을 알 수 있다. 이의 원인은 전지의 출력 특성이 전기적인 저항에만 영향을 받는 것이 아니라 산소의 환원반응 속도에 더 많은 영향을 받기 때문이다. 즉 그림 7과 같이 Current interrupt method로부터 얻은 양극의 Activation loss가 도전재 함량 5 wt%일때 가장 적었기 때문이다.

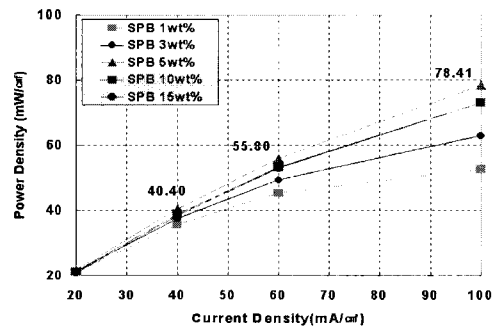


그림 6. 도전재 함량에 따른 전지의 출력특성.

Fig. 6. Power density according to content of conducting material.

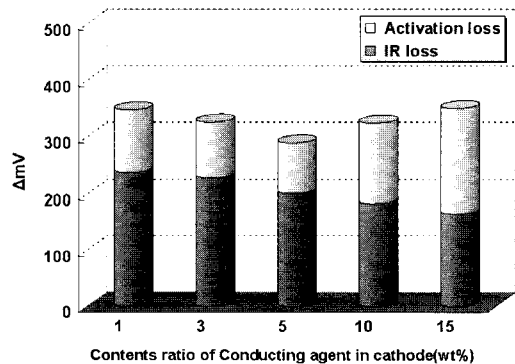


그림 7. 양극의 도전재 함량에 따른 IR loss & activation loss.

Fig. 7. IR loss & activation loss of cathode according to content of conducting material.

3.2 결합제의 영향

양극의 구조를 지지하고 전해액으로부터의 소수성을 유지하기 위한 방법으로 결합제로서 PTFE를

사용하였다. 결합제를 많이 사용하면 전극의 강도는 분명히 좋아질 것이다. 그러나 그에 상응하는 결과로서 전극의 구조가 치밀해져서 기공이 감소하는 결과를 초래한다. 그림 8은 결합제의 양을 달리 하였을 때의 양극특성을 LSV 실험결과로 나타낸 것으로서 5wt%의 결합제를 사용하였을 때 가장 우수한 성능을 나타내었으며 그 이하의 양을 사용하였을 때는 전극의 성형이 어려워 최적의 결합제 함량은 5 wt%인 것으로 판단된다.

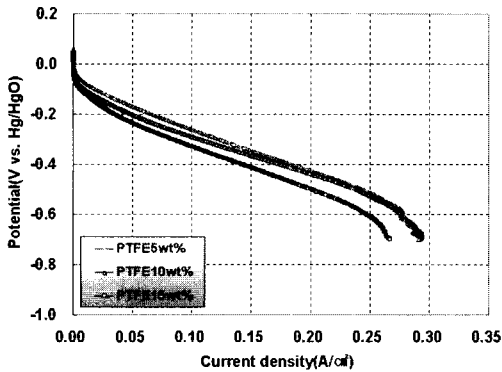


그림 8. PTFE 함량에 따른 양극의 전압-전류 변화.
Fig. 8. Voltage-current characteristics of cathode according to content of binder.

3.3 단위전지 및 전지팩의 제작 및 평가

본 연구의 결과물로서 단위전지 및 휴대전화기용 전지팩을 설계 및 제작하였다. 단위전지는 그림 9에 나타낸 바와 같이 공간 활용 효율성이 높은 각형 모양의 전지를 설계·제작하였다.

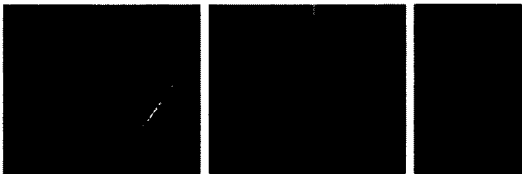


그림 9. 아연공기전지 단위전지 시제품 (1.2 V 2.4 Ah).
Fig. 9. Unit cell (1.2 V 2.4 Ah).

개발된 전지의 정격은 1.2 V 2.4 Ah, 중량에너지밀도는 308 Wh/kg이며 체적에너지밀도는 920 Wh/l로서 이는 그림 10에 나타낸 바와 같이 체적에너지밀도 기준으로 기존의 리튬2차전지 (ICR 18650)의

2배 정도에 해당하며 같은 1차전지인 알칼리 망간 전지 (LR03, LR 6)와 비교하면 3배정도 높은 수치에 해당한다.

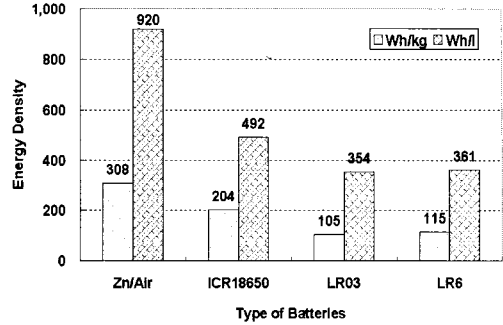


그림 10. 타 전지와와의 에너지밀도 비교.
Fig. 10. Comparison of energy density with other batteries.

개발된 아연공기 단위전지의 평균방전전압이 1.2 V이기 때문에 이를 휴대전화기용 전원으로 사용하기 위해서 4cell을 직렬 연결하였다. 그림 11은 휴대전화기용 전지팩 내부의 모습을 찍은 사진으로서 단위전지 4개를 2중으로 적층하여 배치하였다.

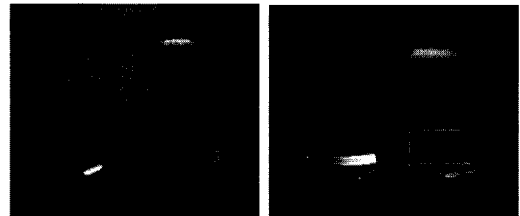


그림 11. 휴대전화기용 아연공기전지팩 시제품 (3.6 V 2.4 Ah).
Fig. 11. Zinc air battery for cellular phone (3.6 V 2.4 Ah).

그림 12는 전류밀도를 20, 50, 100 mA/cm²로 각각 변화시켜 개발된 아연공기 전지팩의 방전성능을 시험한 성능그래프이다. 가장 적은 20 mA/cm²의 전류밀도로 방전하였을 경우 약 2.4 Ah의 방전용량을 나타내었으며, 가장 큰 전류밀도인 100 mA/cm²로 방전하였을 경우 약 2.1 Ah 정도의 용량을 나타내어 전류밀도에 따른 용량 변화가 그리 크지 않은 것을 알 수 있었다.

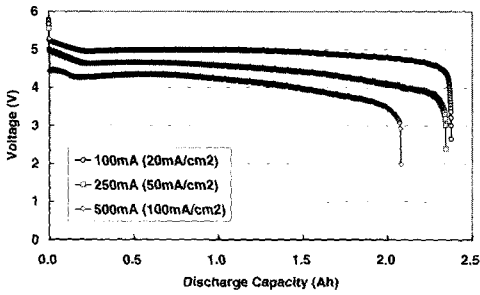


그림 12. 아연공기 전지팩의 전류밀도별 방전성능.
Fig. 12. Discharge performance according to discharge current density.

한편 본 연구에서 개발된 전지는 휴대전화기용 전원으로 사용될 예정이다. 휴대전화기의 방전모드는 정전류에 의한 방전이 아니라 그림 13과 같은 펄스 부하에 의한 방전이 이루어진다. 따라서 실제 응용되는 부하에 대한 성능을 확인하기 위하여 250 mA/cm²의 고전류밀도로 0.5ms 동안 방전하고, 50 mA/cm²의 전전류밀도로 4.5ms 동안 방전하는 과정을 반복하여 방전성능을 시험하였다. 펄스방전의 결과를 정전류 방전에 따른 결과와 비교하기 위하여 50 mA/cm²의 전류밀도로 정전류 방전한 결과와 함께 비교하였다.

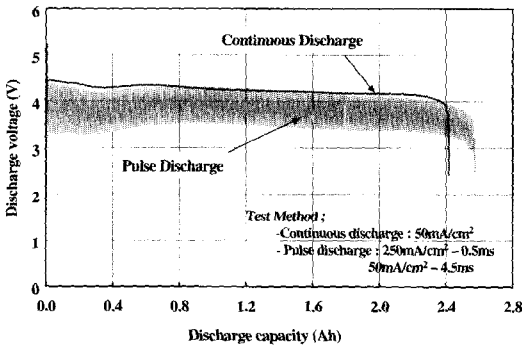


그림 13. 아연공기 전지팩의 펄스방전성능.
Fig. 13. Pulse discharge performance of battery.

그림 13의 결과에서 알 수 있듯이 방전종료 직전까지 휴대전화기의 작동 가능 전압인 3.0 V 이상의 전압을 유지하는 것을 알 수 있다. 따라서 개발된 전지는 휴대전화기에의 활용가능성을 보여주고 있으며 실제 대기조건에 따른 전지성능의 확인을 위한 추가적인 실험연구를 향후 계속할 예정이다. 그림에서

정전류방전 시간보다 펄스방전에 의한 시간이 더 길게 나타난 것은 본 연구에서 개발된 전지가 1차전지이기 때문에 서로 다른 전지를 방전한 결과를 비교할 수밖에 없었으며 이 때문에 서로 용량 상태가 다른 전지의 방전결과 차이인 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 휴대전화기의 전원으로 개발된 아연공기전지의 각 구성요소별 특성을 검토하였으며 가장 적합한 구성 재료와 최적의 조성을 연구하였다. 본 연구를 통하여 개발된 단위전지의 정격은 1.2 V 2.4 Ah, 중량에너지밀도는 308 Wh/kg이며 체적에너지밀도는 920 Wh/l로서 이는 체적에너지밀도 기준으로 기존의 리튬2차전지 (ICR 18650)의 2배 정도에 해당하며 같은 1차전지인 알칼리 망간전지 (LR03, LR6)와 비교하면 3배정도 높은 수치에 해당한다.

참고 문헌

- [1] 문성인, 엄승욱, 김지훈, "Development of disposable Zn/Air battery for cellular phone", 산업기술평가개발사업 최종보고서, p. 1, 2004.
- [2] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 박정식, 박정후, "활성탄 종류에 따른 아연공기전지용 Cathode의 전기화학적 특성연구", 한국전기전자재료학회 학회지, 17권, 4호, p. 415, 2004.
- [3] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후, "MnO₂ 입자크기에 따른 아연공기전지의 특성연구", 한국전기전자재료학회 2002 하계 학술대회논문집, p. 1129, 2002.
- [4] Zidong Wei, Wenzhang Huang, Shengtao Zhang, and Jun Tan, "Carbon-based air electrodes carrying MnO₂ in zinc-air batteries", Journal of Power Sources Vol. 91, p. 83, 2000.
- [5] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육경창, 박정후, "도전재 종류 및 함량에 따른 아연공기전지의 cathode 특성연구", 한국전기화학회 학회지, Vol. 5, No. 2, p. 74, 2002.
- [6] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel cell systems explained", John Wiley & Sons, Ltd, p. 49, 2000.
- [7] G. Hoogers, "Fuel cell technology handbook", CRC Press LLC, 2003.
- [8] J. Goldstein, I. Brown, B. Koretz, "New developments in the Electric Fuel Ltd. zinc air system", Journal of Power Sources, Vol. 80, p. 171, 1999.